

氧化锌、活性氧化锌及它们在橡胶中的减量应用^①

赵光贤 (上海市胶鞋研究所 200051)

摘 要 系统介绍了在天然橡胶和丁苯橡胶胶料配方中把5份普通ZnO改为使用3份活性氧化锌的研究成果和实践效果。

关键词 氧化锌 活性氧化锌 天然橡胶 丁苯橡胶

氧化锌是橡胶工业广泛应用的助剂, 长期以来, 它一直是橡胶的硫化活性剂, 又是白色着色剂及某些特种合成橡胶(如氯丁胶、氯化丁基胶、聚硫胶)的硫化剂。另外, 在个别场合它还能起补强、传热、导电等作用。目前, 全世界年生胶总耗量为1700万吨, 按氧化锌通常用量为生胶用量的5%计算, 其年耗量为85万吨。更因为氧化锌以有色金属锌为原料, 所以对它的合理使用一直受到重视, 那就是在不影响硫化历程和硫化胶性能的前提下, 选择最宜用量的下限。近年来活性氧化锌的出现更促进了这一目标的实现。

1 氧化锌和活性氧化锌

普通氧化锌(即传统氧化锌)与活性氧化锌在制造上有两大差别: 从原料来看, 普通氧化锌从金属锌开始, 而活性氧化锌则以含锌废渣为原料, 后者比前者合理。从工艺看, 普通氧化锌采用干法, 而活性氧化锌采用湿法。

1.1 普通氧化锌的制造有直接法与间接法之分, 如图1所示。

由两种方法制得的普通氧化锌, 究竟孰优孰劣, 尚无定论。一种较为普遍接受的想法认为间接法工序多, 工艺精细, 故其产品(间

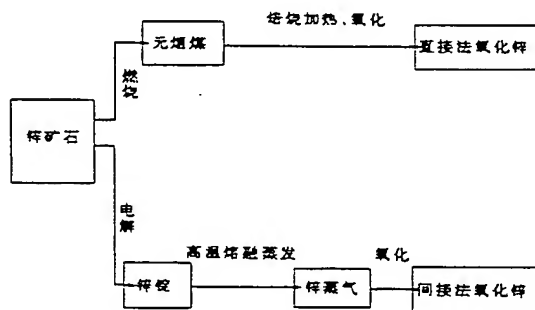


图1 直接法和间接法氧化锌制造工艺流程

接法氧化锌) 质量较优, 适于在高档制品中应用。也有研究报道通过大量数据指出事实并非如此。湖南橡胶厂曾就此专门作了系统试验研究, 对二种直接法与二种间接法氧化锌作对比。结果表明: 无论是纯度, 硫化胶力学性及贮存稳定性, 间接法和直接法均互有高低而无明显差异, 汇总如表1。

1.2 活性氧化锌的制造和性能

(1) 制造 活性氧化锌用湿法制造, 即以含锌废渣(主要是钢铁镀锌时的副产物)用硫酸在 $\text{pH} = 5.4$ 的条件下酸浸, 除去以铁为主的杂质(其含量从1%~20%不等)后得到精制的硫酸锌溶液, 再与碳酸钠或碳酸铵(后者成本低是一大改进)沉淀而制得碳酸锌, 经水洗后在130℃左右干燥, 再以400℃高温煅烧即得活性氧化锌, 如图2所示。

① 收稿日期: 1996-10-29

表1 间接法氧化锌与直接法氧化锌的性能比较

氧化锌品种		大连产 间接法	上海产 间接法	广东产 直接法	湖南产 直接法
对比项目					
纯度, %		99.54	99.21	98.95	99.53
硫化胶性能	拉伸强度, MPa	27.3	33.3	30.2	27.4
	扯断伸长率, %	820	840	840	800
	扯断永久变形, %	18	20	19	21
贮存稳定性(非密封条件下存放五年)		有微量 $\text{Zn}^{2+}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 生成		无生成物	

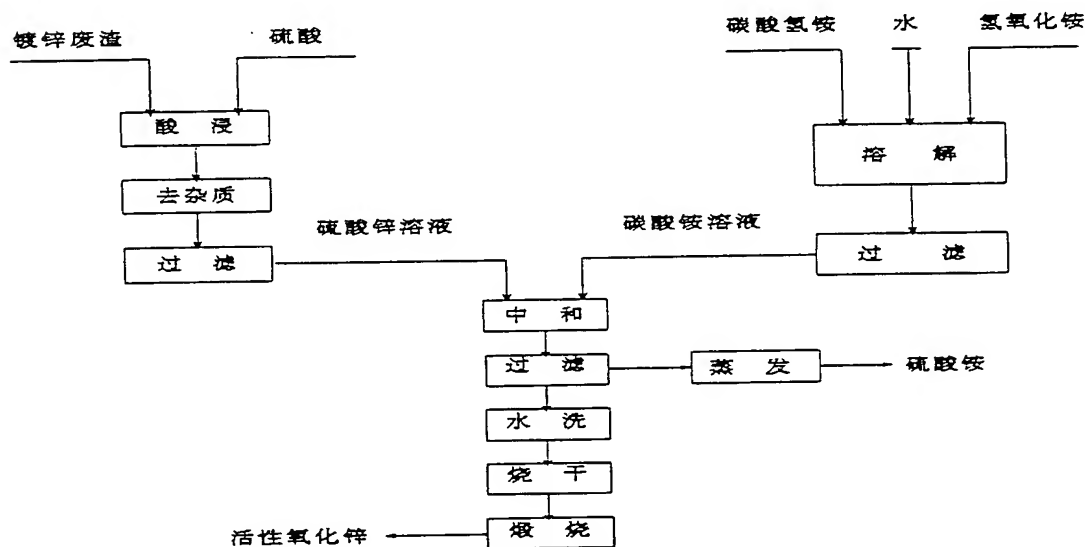


图2 活性氧化锌的工艺流程

(2) 性能 化工部行业标准对活性氧化锌的技术性能规定指标如下:

表2 活性氧化锌技术指标

性能项目	一级品	合格品
ZnO 含量, %	95~98	95~98
水分, % <	0.7	0.7
水溶物含量, % <	0.5	0.7
细度 45μm 筛余物, % <	0.1	0.4
比表面积 m ² /g >	45	35

活性氧化锌的粒子小而比表面积大, 粒

径仅为普通氧化锌的1/10, 即0.05μm; 比表面积则相当于普通氧化锌的10倍, 达到45~50m²/g的水平。晶体形态呈球形(普通氧化锌直接法为针形, 间接法为圆柱形), 有较好的混炼加工性, 易分散, 易填充。

活性氧化锌因粒子细, 遮盖力小于普通氧化锌, 适宜在透明或半透明制品中应用。

2 氧化锌的减量应用

1. 减量的概念 所谓减量是相对于公认

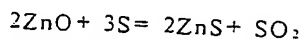
的传统用量而言的,氧化锌的传统用量(生胶100计)为5份,在不同国家,不同产品中,过去都把这个用量视为经典,奉为圭臬,以致无可置疑。减量是指少于5份用量水平,一般为2~4份。

2. 氧化锌用量变迁的历史回顾 从一百多年氧化锌在橡胶中的应用史来看,不存在什么绝对的传统用量,而是随时间推移出现渐减的趋势。这一方面跟用途不同有关,同时也反映了人们对氧化锌在硫化历程中机理的认识逐步加深。

(1) 1920年前氧化锌作为无机补强剂在橡胶中添加使用,用量有时高达100份,作为白色着色剂使用时,用量也在30份以上。

(2) 1920~1930年间,氧化锌已开始用作硫化活性剂,用量保持在20~30份的高水平,随后逐步降到10份并稳定下来。当时10份曾一度被普遍认为是最宜用量。

(3) 随着二战的爆发,出于锌资源的匮乏,有的国家的橡胶业不得不将氧化锌用量降到5份。值得注意的是这种减量措施并未导致橡胶性能下降,而且进一步认为这与理论量吻合。因为在硫化反应中2份ZnO和3份硫黄作用生成2份硫化锌和1份二氧化硫。



由于当时配方中硫黄的标准用量为3份,则氧化锌的理论用量应该是5.06份,这就是长期被沿用的5份经典用量的来历。

(4) 70年代以后,山能源危机引发了全球性的资源短缺,以金属锌为原料的氧化锌也受到冲击,因此有人提出继续减量的设想,而与此同时硫化理论的发展给减量提供了理论依据。

(5) 最近几年来,由于活性氧化锌的出现与实际应用,为进一步减量提供了可能。国内外的实践都证明,2~2.1/2份活性氧化锌不仅可行而且被证实为最佳用量。

橡胶工业百余年应用氧化锌的历史告诉我们:减量是总的趋势。过去过量使用不仅浪费了大量氧化锌材料,而且对橡胶性能也未必有利,氧化锌减量不仅有理论根据,而且已为大量应用实践所证明。

3 普通氧化锌的减量机理与实践

1. 理论探讨 氧化锌的传统用量(5份)之所以过量,是出于以下几个方面的考虑:

(1) 5份ZnO是按3份硫黄来计算的,但目前天然胶的标准硫黄用量普遍为2.5份,合成胶为2份,因此仅就此而言,氧化锌就过量1/5~1/3。

(2) 参与交联的硫大多以多硫形式出现而在化学计量时却忽略了这一事实,按单硫计算。

若把以上两种因素综合在一起考虑,硫黄与氧化锌等量就够了,亦即配用2~3份氧化锌就绰绰有余了。

2. 减量实际应用状况国外早在50年代就有氧化锌减量报道。例如印度的研究表明:在黑色天然胶料中,氧化锌的最宜用量为1.5~2份,丁苯胶料中为1.25~1.5份。英国橡胶与塑料协会(RAPRA)也曾提出氧化锌配合量5份过于保守,是一种浪费。南非的一项研究报告更提出:无论从硫化行为或性能考虑,氧化锌的用量都可以降到0.8~1份。

国内也在这方面有过实践,上海力车胎厂在过去曾对ZnO作过3、4、5份三种水平的对比,发现性能无差别。上海胶鞋五厂也曾作过类似变量试验,认为减量到3份后力学性能仍保持在5份的水平。上海地区八家胶鞋厂在80年代初期曾联合作氧化锌减量试验,分别在天然胶和丁苯胶进行10、5、3份的变量,并测得性能(表3、表4)。后来并在试验成功的基础上,普遍将各种胶料中的氧化锌用量降到3~4份。

表 3 天然胶中氧化锌变量对性能的影响

用 量 份	ZnO	10	5	3
	CaCO ₃	-	5	7
拉伸强度, MPa		21.92	23.96	23.06
扯断伸长率, %		807	810	807
硬 度 (邵尔 A 型)		38	38	38
老化系数 (70℃ × 24h)		0.35	0.34	0.37

表 4 丁苯胶中氧化锌变量对性能的影响

用 量 份	ZnO	10	5	3
	CaCO ₃	-	5	7
拉伸强度, MPa		27.93	26.14	24.76
扯断伸长率, %		560	515	513
扯断永久变形, %		14.5	13	13.3
老化系数 (70℃ × 24h)		0.42	0.44	0.41

从表 3、4 可见,无论在天然胶或丁苯胶中,氧化锌用量按 3、5、10 份变量时,对硫化胶性能均无影响。

原上海胶鞋九厂在 80 年代初,还对 3 份和 5 份氧化锌的天然胶料作了硫化动力学曲线对比,曲线基本重合(见图 3),说明减量对硫化全过程无影响。

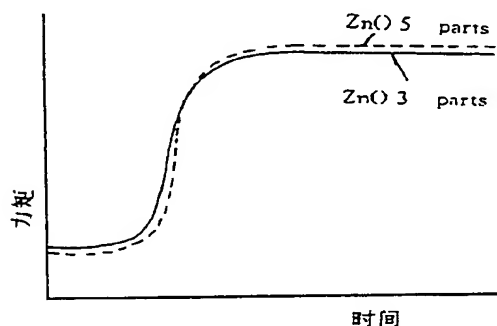


图 3 ZnO 减量与否的硫化动力学曲线

国内有的工厂在全再生胶胶料中干脆取消对氧化锌的配用,性能和硫化工艺都不受影响,这说明制造再生胶的废旧胶中有足够的未反应的氧化锌,由此也进一步说明传统配方中氧化锌过量是客观存在的。

4 活性氧化锌的减量机理与实践

1. 活性的由来 活性氧化锌的活性并非来自表面活性改性,而来自粒径(比表面积)及颗粒形态。

(1) 粒径、比表面积 活性氧化锌的平均粒径为普通氧化锌的 1/10,即 0.035~0.05μm 的范围,比表面积为 45~50m²/g,为普通氧化锌的 10 倍。

(2) 颗粒外形 基本呈圆球形或球链状,这与普通氧化锌的柱形或针形明显不同,且微品尺寸小,表面无序高度,导致原子价不易满足,因而有很大的活性。

2. 活性效果 活性效果的强弱可以决定减量的多寡,目前倾向于按普通氧化锌用量减半,即使用原配合量的 1/2。比较保守的主张用 3 份来取代 5 份普通氧化锌,以确保硫化起步与硫化历程和 5 份普通氧化锌相等,减量后对胶料物性及耐老化性能均无不良影响。有的研究报告提出可减量到 2 份。表 5 表明:使用活性氧化锌 2、2.5、5 份以及普通氧化锌 5 份所得之物性,几乎没有差别;而减量多的,其 T_{10} 及 T_{90} 值反而比减量少的短。

表 5 活性氧化锌在天然胶中的减量应用结果

活 性 剂	配 方 编 号			
	1	2	3	4
活性氧化锌 (份)	5	2.5	2	—
普通氧化锌 (份)	—	—	—	5
硫化特性				
T_{10}, min	4.4	4.2	4.3	4.0
T_{90}, min	18.6	18.2	15.5	15.9
硫化胶物理机械性能				
(145℃ × 20min)				
硬 度 (邵尔 A 型)	70	70	68	70
拉伸强度, MPa	26.5	26.1	25.1	25.5
扯断伸长率, %	444	428	438	406
扯断永久变形, %	27	28	25	25

配用活性氧化锌, 硫化胶的耐磨耗和耐热老化性能, 也有较大的提高, 表6为5份普通氧化锌和2份、2.5份活性氧化锌的对比。

表6 活性氧化锌减量与普通氧化锌不减量的对比

配方编号	1	2	3
活性剂 份	普通氧化锌 5	活性氧化锌 2	活性氧化锌 2.5
磨耗减量 $\text{cm}^3/1.61\text{km}$	0.85	0.83	0.75
老化系数 (抗张积)	0.54	0.68	0.63

另有资料报道, 活性氧化锌用量超过2份, 硫化胶性能反而下降, 因而提出最宜用量在1~2份之间。提供的数据如下:

表7 活性氧化锌减量与性能

性能	氧化锌品种及用量				
	间接法 5份	活性 1份	活性 2份	活性 3份	活性 5份
硫化仪数据 (134℃):					
T_{10}, min	4.5	4.0	4.5	4.5	5.0
T_{90}, min	10.0	8.5	10.0	10.0	10.0
硬度 (邵尔A型)	64	60	64	64	64
拉伸强度, MPa	16.2	17.3	16.8	16.5	14.9
扯断伸长率, %	570	620	550	550	560
300%定伸应力, MPa	5.5	5.3	5.5	5.4	5.4

3. 经济效益 活性氧化锌减量不仅在技术上是合理和先进的, 带来的经济效益亦相当可观, 活性氧化锌的价格比普通氧化锌约

贵30%, 但减量50%后仍可为企业节支。一个年耗普通氧化锌100吨的橡胶厂为例, 按每吨9000元计算, 要为此支出90万元, 改用活性氧化锌后年耗量减半即50吨, 每吨按12000元计算为60万元, 这样每年光在氧化锌原料成本上即可节省30万元, 有的企业正在这样做, 并收到了效益。

4. 供应 目前国内生产活性氧化锌的单位有:

- (1) 洛阳市兰天化工厂 洛阳市关林火车站南大东村, 邮编471023
- (2) 湖南省湘西自治州七〇化工厂
- (3) 湖南省湘潭第二化工厂
- (4) 山西省运城东风化工厂

引用文献

- 1 张涛. 橡胶工业, 1993; 40 (11): 650-654
- 2 旷国芳. 化工部橡胶工业信息总站胶鞋分站. 《内部技术交流资料》1994; (6): 4-7
- 3 高连弟, 张金云. 化学世界, 1995; 37 (2): 96-98
- 4 杨延宇. 胶鞋工业, 1981; (1): 1-6
- 5 赵光贤, 赵源生. 橡胶工业, 1981; (3): 1-4
- 6 Zhao Guang Xian "Reducing the zinc oxide amount in rubber formulation" Paper on International Rubber Conference 1986 Gothenburg Sweden
- 7 Rubber India 1975; (4): 13-17
- 8 RAPRA Member Journal 61 (3): 2-3
- 9 李令全. 橡胶工业, 1995; 42 (1): 21-23

Zinc Oxide and Activated ZnO and Their Application to Rubber

Zhao Guangxian

(Shanghai Chemistry and Chemical Engineering Association 200020)

The paper systematically introduces the research achievements and practical results to NR and SBR compound formula in which 3 phrs. of activated ZnO is used instead of 5 phrs. of general ZnO.

Keywords ZnO activated ZnO NR SBR

THIS PAGE BLANK (uspto)